

21 AGO. 1976

Incl. No.: CO.86

PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Lé A 14 416-Sp.

414909

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de copoliamidas aromáticas.

Solicitante:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Objeto de la presente invención con co-poli-amidas aromáticas que contienen sistemas de anillo de quinazolindiona y que, por esta razón, poseen una capacidad de recepción de agua mejorada.

5.

Es sabido que las poliamidas totalmente aro-



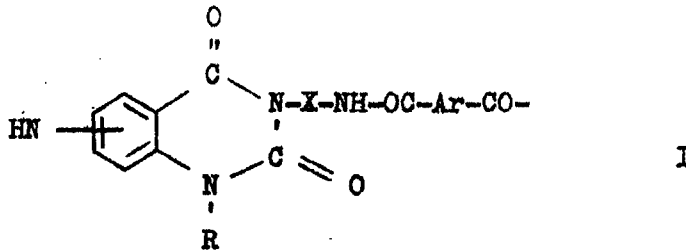
- máticas, que por lo general muestran buenas propiedades térmicas generales y son de difícil combustibilidad, solo son limitadamente capaces de recibir y retener agua. La recepción de humedad (a una humedad relativa de un 65 % y 21°C) de la
5. poli-m-fenilenoisoftalamida se indica con un 4,5 %. Un buen confort de uso de textiles está acondicionado a una buena capacidad de recepción de humedad de la fibra empleada. Por esta razón es deseable que tales poliamidas totalmente aromáticas, que se emplean en el sector textil, por ejemplo, como vestidos protectores (ropa interior, calcetines, guantes, chaquetones, vestidos, uniformes, contra calor, fuego, ácidos y lejías, para un mejor confort de uso, posean una mayor capacidad receptora de humedad.
10. También se conocen co-poliamidas aromáticas de alto peso molecular que se han obtenido empleando diaminas conteniendo un 10 - 50 mol-% de sistemas de anillo 2,4-(1H,3H)-quinazolindiona, referido a la cantidad total de diaminas aromáticas empleadas.
15. Estas co-poliamidas se destacan, en comparación con las correspondientes homopoliamidas totalmente aromáticas, por una solubilidad considerablemente mejor en disolventes orgánicos polares, lo que también repercute ventajosamente en la fabricación de hilos y fibras.
20. Se ha descubierto ahora que también la capacidad receptora de humedad de estas co-poliamidas que contienen sistemas de anillo de quinazolindiona está muy considerablemente aumentada. Es, sin embargo, sorprendente que muestren la máxima recepción de humedad aquellas co-poliamidas en las cuales solo una reducida parte del componente diamina, esto es un 1-9,5
25. mol-% y preferentemente un 5-9 mol-% está sustituido por uni-
- 30.



dades de quinazolindiondiamina.

Objeto de la presente invención son, por lo tanto, copoliámidas aromáticas de alto peso molecular que se componen en un 1 - 9,5 mol-% de unidades estructurales conteniendo sistemas de anillo 2,4-(1H,3H)-quinazolindiona de fórmula general

5.



en la que R significa hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₄, X significa un resto aromático divalente que se compone de uno o varios anillos condensados o de varios anillos aromáticos, que se han enlazado entre sí mediante enlaces simples o por miembros de puente tales como -O-, -S-, -SO₂-, $\begin{matrix} R \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{matrix}$, $\begin{matrix} R \\ | \\ -C- \\ | \\ R \end{matrix}$,

10.

ó -HN-SO₂, así como sus productos de sustitución de halógeno, C₁- a C₄-alquilo, NO₂- ó CN-, R' significa R, cicloalquilo o un resto fenilo, en caso dado sustituido, y Ar significa un resto aromático divalente que se compone de uno o varios anillos condensados o de varios anillos aromáticos que están enlazados por enlaces simples o por miembros de puente tales

15.

como -O-, -S-, -SO₂-, $\begin{matrix} R' \\ | \\ -C- \\ | \\ R' \end{matrix}$, ó $\begin{matrix} R' \\ || \\ -C- \\ || \\ O \end{matrix}$, así como sus productos

de sustitución de halógeno, alquilo C₁ a C₄, NO₂- ó CN-, y en 99 - 905 moles % de unidades estructurales de fórmula general



20.

en la que Ar tiene el significado arriba indicado y Ar' tiene



el significado indicado para X, mostrando las co-poliámidas una viscosidad relativa en solución η_{rel} (medido en una solución al 0,5 % de las co-poliámidas en ácido sulfúrico concentrado a 25°) de 1,2 - 2,5.

5. Las co-poliámidas de la presente invención están por lo tanto constituidas de 3 componentes:

El primer componente se compone de una o varias diaminas totalmente aromáticas que corresponden a la fórmula general

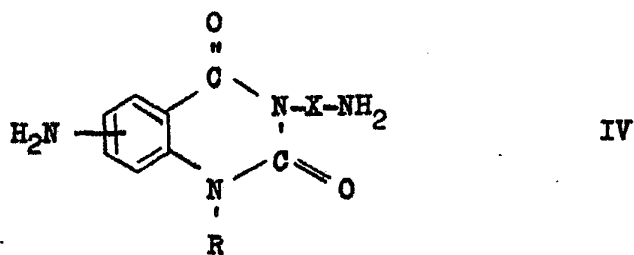


10. en la que Ar' tiene la definición de arriba.

Como ejemplos sean mencionadas las siguientes diaminas: m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifeniléter, sulfuro 4,4'-diaminodifenílico, 2,6-diaminonaftalina, 2,7-diaminonaftalina, bencidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminobenzofenona, 1,4-bis-(p-aminofenoxi)-benceno, 4,4'-bis-(p-aminofenoxi)-difenilsulfona.

15.

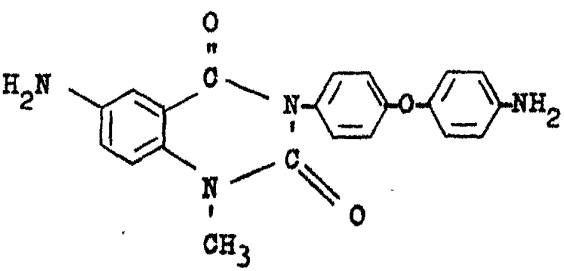
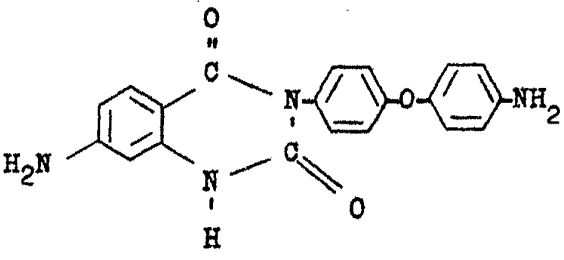
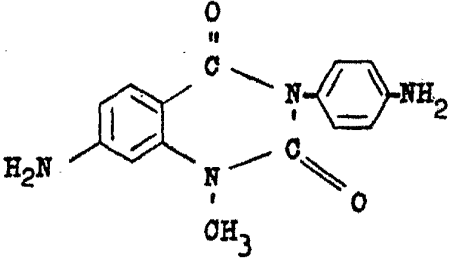
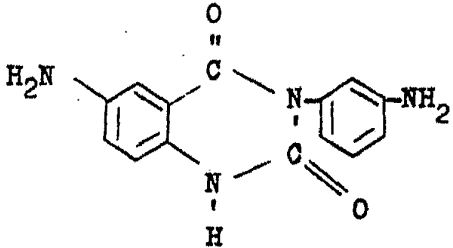
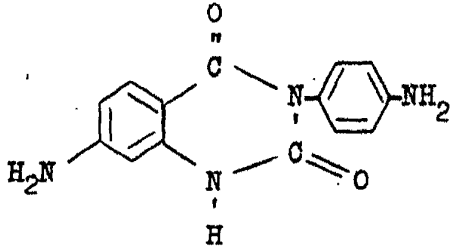
El segundo componente se compone de una o varias diaminas que corresponden a la fórmula general



20.

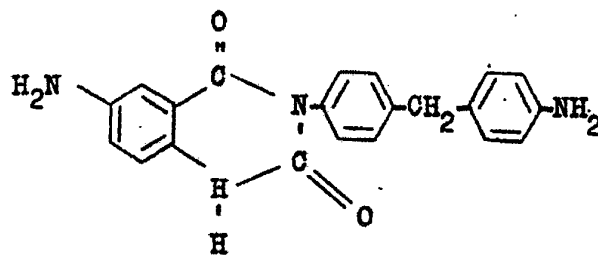
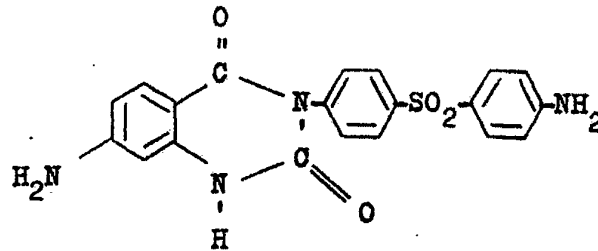
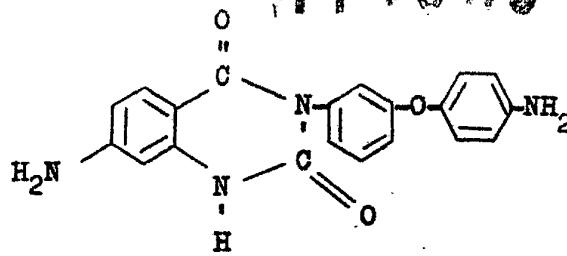
en la que R significa hidrógeno o un resto C_1 a C_4 -alquilo y X es un resto aromático bivalente, que está definido como más arriba se ha indicado.

Como ejemplos se mencionan las siguientes diaminas:





414909



Estas diaminas se agregan en proporciones de un 1 a 9,5 mol-%, preferentemente en proporciones de 5-9 mol-%, referido a la cantidad total de las diaminas empleadas, para aumentar la hidrofilia de las poliamidas aromáticas en una medida considerable.

5.

Estas diaminas que contienen sistemas de anillo 2,4-quinazolindiona se pueden obtener, según una proporción propia más antigua, por ejemplo por reacción de 4- o 5-nitroantranilatos con isocianatos aromáticos, conteniendo un grupo nitro, cierre de anillo de los derivados de úrea resultantes en o-diclorobenceno/piridina 20:1 y ulterior reducción de los

10.



- grupos nitro. Las mismas diaminas conteniendo sistemas de anillo 2,4-quinazolindiona se pueden obtener también, según un procedimiento modificado, por reacción de ácido 4- ó 5-nitroantranólico con isocianatos aromáticos que contienen un grupo nitro, cierre de anillo de los ácidos o-ureidobenzoicos,
5. que se forman interdiariamente, a N-metilpirrolidona en presencia de P_2O_5 ó, por ejemplo, en dimetilformamida con ayuda de fosgeno y seguidamente reducción catalítica de los grupos nitro.
10. El tercer componente se compone de dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos de fórmula general
- $$\text{Hal-OC-Ar-CO-Hal,} \quad \text{III}$$
- en la que Hal significa Cl ó Br, y Ar tiene el significado arriba indicado, siendo mencionados los siguientes, como ejemplo: dicloruro de ácido isoftálico, dicloruro de ácido tereftálico, dicloruro 4,4' de ácido difenildicarboxílico, dicloruro-1,5 de ácido naftalindicarboxílico, dicloruro-2,6 de ácido naftalindicarboxílico, dicloruro-4,4' de ácido difeniléterdicarboxílico, dicloruro-4,4' de ácido difenilsulfondicarboxílico, dicloruro-4,4' de ácido benzofenonadicarboxílico y los correspondientes dibromuros, así como los productos de sustitución de alquilo y halógeno de los dihaluros de ácido mencionados.
- 15.
- 20.
25. La policondensación de los 3 componentes descritos se efectúa según procedimientos en si conocidos, tal como de la policondensación de interfase, preferentemente sin embargo según la policondensación en solución en disolventes orgánicos polares, tales como amidas de ácido N,N-dialquilcarboxílico, preferentemente N,N-dimetilacetamida, ó lactamas N-alquil-sus-



- tituidas, preferentemente N-metilpirrolidona, o en tetrametil úrea o triamida de ácido hexametilfosfórico, etc. o en mezcla de tales disolventes aprósticos polares, bajo ausencia de aceptores de ácido adicionales, pero, en caso dado, en presencia de facilitadores de la solución, tales como haluros alcalinos o alcalino-térreos, en caso de que estos fuesen necesarios para mantener en solución las copoliamidas que se forman. La condensación se efectúa a temperaturas entre -30 y $+150^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre -10 y $+30^{\circ}\text{C}$. Los tiempos de reacción pueden encontrarse entre 1 y 30 horas. El contenido en materia sólida de las soluciones asciende a un 5 a 40 %, preferentemente a un 15 - 25 %. Para lograr unos productos de reacción del peso molecular lo mas alto posible es conveniente adicionar la suma de las diaminas y del componente de dicloruro de ácido dicarboxílico en cantidad equimolar, pero la realización de la policondensación puede realizarse en principio también con un exceso o defecto de dicloruro de ácido dicarboxílico. El dicloruro de ácido dicarboxílico se puede adicionar a la solución o bien suspensión de las diaminas en el disolvente en varias porciones pequeñas repartidas a través de un periodo de tiempo más largo. Algunas veces se recomienda sin embargo agregar toda la cantidad de dicloruro de ácido dicarboxílico en una sola vez y preferentemente bajo enfriamiento.

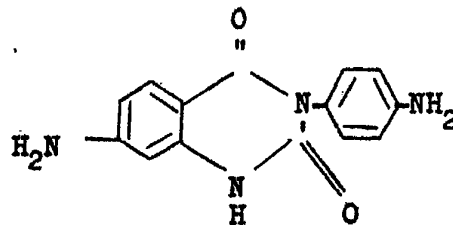
- Los copolímeros que contienen anillos 2,4-(1H,3H)-quinazolidona según la presente invención muestran buenas propiedades térmicas y mecánicas. Se pueden elaborar con facilidad y sirven para la obtención de películas, láminas, hilos y cerdas con excelentes propiedades térmicas y mecánicas.

- Es de destacar especialmente la capacidad de recepción de humedad considerablemente elevada de las poliamidas según



la presente invención con lo que se pueden emplear con especial ventaja como fibras en el sector textil para la fabricación de vestimenta protectora (ropa interior, calcetines, guantes, vestidos) contra fuego, calor, ácidos y lejías.

5. Mediante la tabla a continuación se evidencia que las copoliamidas con un 5 - 9,5 mol-% de unidades de quinazolidona poseen una capacidad de recepción de humedad especialmente alta. En esta serie de ensayos se empleó la diamina de fórmula



VIII

Condensado	Recepción de H ₂ O en %
Poli-m-fenilenisof-talato	4,5
" con 5 - 9,5 % de unidades de quinazolidona	9,5 - 10,5
" con 20 - 40 % de unidades de quinazolidona	8,1 - 8,6

10. Realización del ensayo para determinar la capacidad de recepción de humedad:

Las fibras se lavan a 30°C, se secan y durante 24 horas se exponen, para la recepción de humedad, a un clima de 20°C y una humedad relativa de un 65 %. A continuación se secan las fibras a 80°C en vacío y la recepción de humedad se indica como absorción de equilibrio en % del peso de las fibras absolutamente secas.

15.



- La obtención de los hilos se puede efectuar en principio según los métodos usuales de hilado en seco y en húmedo. Se hilaron ventajosamente soluciones de poliamida en diacetamida o N-metilpirrolidona, cuyo contenido en materia sólida se encontraba entre un 15 y 25 %. La concentración en facilitador de la solución, preferentemente cloruro de calcio o cloruro de litio, se encontró entre un 3 % y un 12 % (en caso necesario). Las viscosidades de las soluciones de hilado entre 400 y 1100 Poise (medido a 20°C en un viscosímetro rotativo) tuvieron preferencia, si bien también se pueden hilar soluciones con viscosidades hasta 2000 Poise sin dificultad alguna. Las viscosidades relativas η_{rel} de las copoliamidas se encontraba entre 1,3 y 2,5, principalmente sin embargo entre 1,4 y 1,8 (medido en una solución al 0,5 % en ácido sulfúrico concentrado a 20°C).
- 5.
- 10.
- 15.

- En el hilado por el procedimiento húmedo se coagularon los hilos en un baño de precipitación acuoso de 50 - 60°C y se extrajeron a una velocidad de 10 - 15 m/min de una tobera de 10 agujeros (diámetro de los agujeros 0,1 mm). En el procedimiento de hilado en seco se extrusionó la solución de hilado mantenida a 40°C a través de una tobera de 72 - 144 agujeros (diámetro de los agujeros 0,1 mm) hacia un canal de hilado alimentado con aire caliente de unos 200°C, y de la que los hilos formados se extrajeron a una velocidad de 100 m/min.
- 20.
- 25.

- Esencial para la obtención de hilos con buenas propiedades tecnológicas textiles es el tratamiento ulterior. Tanto los hilos del procedimiento húmedo como secado se estiran previamente ventajosamente primero en agua hirviendo en una proporción de 1:1,2 a 1:1,5 y después se lavan con agua de
- 30.



60° C. y se secan. El estirado definitivo se efectúa entonces en un margen de temperatura de 300 - 350°C en una proporción de estirado de 1:2 - 1:5.

Las resistencias a la rotura de los hilos estirados se encontraba entre 1,5 y 5,3 g/dtex.

5.

Ejemplo 1

98,3 partes en peso de m-fenilendiamina y 24,1 partes en peso de 3-(p-aminofenil)-7-amino-2,4-(1H,3H)-quinazolidina (9 mol-%, referido a la cantidad total de diamina) se introdujeron en 980 partes en peso de N-metilpirrolidona absoluta. Después se enfrió la mezcla a unos -40°C y en una sola porción se agregaron 203 partes en peso de dicloruro de ácido isoftálico. La solución viscosa se siguió agitando aún durante algunas horas a temperatura ambiente. La neutralización del ácido clorhídrico formado durante la condensación se efectuó mediante adición de 74,1 partes en peso de hidróxido de calcio.

10.

15.

Esta solución se hiló en húmedo a través de una tobera de 10 agujeros con un diámetro de agujero de 0,1 mm en un baño de precipitación acuoso de 50-60°C. La velocidad de extracción de los hilos ascendió a 10 - 15 m/min. Los hilos se estiraron a continuación en 2 etapas, estirándose primero previamente en agua hirviendo en una proporción de 1:1,5 y después de un lavado en agua caliente de 60°C a 350°C definitivamente en una proporción de estirado de 1:3,5. La resistencia a la rotura de los hilos estirados fué de 2,9 a 3,3 g/dtex con un alargamiento de un 6 - 8 %.

20.

25.

La capacidad de recepción de humedad se determinó de la manera siguiente: las fibras se lavaron a 30°C, se secaron exactamente y para la recepción de humedad se expusieron

30.

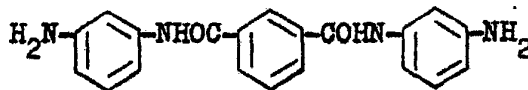


durante 24 horas al clima de 20°C y una humedad relativa de un 65 %. A continuación se secaron las fibras a 80°C en vacío. La recepción de humedad, que se indica en % del peso de las fibras absolutamente secas, ascendió a 10,4 %.

5. Ejemplo comparativo 1

Este ejemplo demuestra que en la formación del copolímero descrito en el ejemplo 1, que se compone principalmente de poli-m-fenilisoftalamida, en lugar de la m-fenilendiamina, se puede emplear con ventaja el dicloruro de ácido 3',3"-diaminoisoftálico de fórmula

10.



sin que varíe esencialmente el valor de capacidad de recepción de agua.

15.

155,7 partes en peso de dianilida de ácido 3',3"-diaminoisoftálico y 24,1 partes en peso de 3-(p-amino-fenil)-7-amino-2,4-(1H,3H)-quinazolindiona se introducen en 870 partes en peso de N-metilpirrolidona y a 10-20°C se mezcla en el plazo de unas 2 horas en porciones con 109,6 partes en peso de dicloruro de ácido isoftálico. Después de neutralizar con 40 g de hidróxido de calcio la solución se hiló, se lavó y se estiró como en el ejemplo 1. La resistencia a la rotura de los hilos estirados ascendió a 4,0 - 4,3 g/dtex con un alargamiento de un 8-10 %. Para la capacidad de absorción de humedad se halló un valor de un 10,0 %.

20.

Ejemplos 2 - 4

25.

Como descrito en el ejemplo 1 se copolicondensaron,

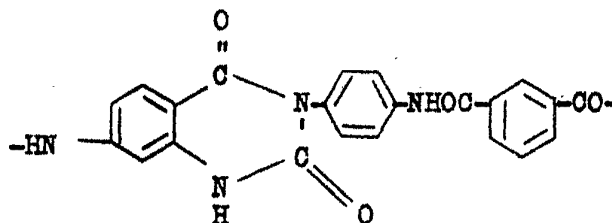


para la obtención de poli-m-fenilenisoftaleamida, 5, 7 y 8 mol-% de 3-(p-aminofenil)-7-amino-2,4-(1H,3H)-quinazolinidiona (referido a la cantidad total de diamina). Las propiedades de los hilos estirados figuran en la tabla a continuación

Ejemplo	Proporción de quinazolinidiondiamina en mol-%	Resistencia en g/dtex	Alargamiento %	Recepción de humedad en %
2	5	2,7-2,9	ca. 6	9,5
3	7	2,9-3,1	7	9,5
4	8	2,8-3,2	7	10,1

5. Ejemplos comparativos 2 - 4

Estos ejemplos comparativos demuestran que la capacidad de recepción de humedad de las poli-m-fenilenisoftaleamidas modificadas, que contienen 20-40 mol-% de unidades de fórmula



10. no es tan elevada como en las copoliámidas descritas en los ejemplos 2 - 4. Los resultados de estos ejemplos comparativos se han resumido en la tabla a continuación:

Ejemplo	Proporción de quinazolinidiondiamina en mol-%	Resistencia en g/dtex	Alargamiento %	Recepción de humedad en %
2	20	3,5-3,8	7	8,2
3	30	4,2-4,7	5	8,6
4	40	3,8-4,3	7	8,1



Como ejemplo se describe a continuación la obtención de la copoliámida con 30 mol-% de unidades de quinazolindiona (Ejemplo comparativo 3).

5. 75,6 partes en peso de m-fenilendiamina y 80,4 partes en peso de 3-(p-aminofenil)-7-amino-2,4-(1H,3H)-quinazolindiona (30 mol-%, referido a la cantidad total de diamina) se introdujeron en 1080 partes en peso de N-metilpirrolidona absoluta. Después se agregaron bajo agitación continua, a 0-5°C, en porciones, 203 partes en peso de dicloruro de ácido isoftálico y la solución viscosa se siguió agitando durante algunas horas a temperatura ambiente. Entremedias se agregaron, para graduar una viscosidad de unos 2000 Poise, otras 150 partes en peso de N-metilpirrolidona.
- 10.

15. Como esta copoliámida es soluble en N-metilpirrolidona no es necesaria la presencia de un facilitador de la disolución (por ejemplo, cloruro de calcio). El ácido clorhídrico que se forma durante la condensación se puede recoger, por lo tanto, en lugar de con hidróxido de calcio, con 116 partes en peso de óxido propilénico. La solución se hiló y trató ulteriormente como en el ejemplo 1.
- 20.

Ejemplo 5

25. 98,3 partes en peso de m-fenilendiamina se introdujeron junto con 32,4 partes en peso de 3-[4'-(paminofenoxi)-fenil]-7-amino-2,4-(1H,3H)quinazolindiona en 990 partes en peso de N-metilpirrolidona. Después se enfrió la mezcla a unos -30°C y en una sola porción se agregaron 203 partes en peso de dicloruro de ácido isoftálico. La solución viscosa se siguió agitando aún durante algunas horas a temperatura ambiente. El ácido clorhídrico formado se neutralizó con 74,1 partes en peso de hidróxido de calcio. Esta solución se hiló
- 30.



y se trató ulteriormente como ya se ha descrito. Los hilos estirados mostraron una resistencia a la rotura de 2,5-3 g/dtex con un alargamiento del 10 %. Su capacidad de absorción de agua es de un 9,1 %.

5.

Ejemplo 6

Como descrito en el ejemplo 1 se copolicondensan 98,3 partes en peso de m-fenilendiamina y 24,1 partes en peso de 3-(p-aminofenil)-6-amibo-2,4-(1H,3H)-quinazolindiona con 203 partes en peso de dicloruro de ácido isoftálico. Los hilos estirados mostraron una resistencia a la rotura de 2,7 a 3,2 g/dtex y una capacidad de recepción de humedad de un 10,5 %.

10.

Ejemplo 7

Como ya se ha descrito detalladamente en el ejemplo 1 se copolicondensan 98,3 partes en peso de m-fenilendiamina y 25,4 partes en peso de 1-metil-3-(p-aminofenil)-7-amino-2,4-(1H,3H)-quinazolindiona con 203 partes en peso de dicloruro de ácido isoftálico. La resistencia a la rotura de los hilos estirados es de 2,4-2,8 g/dtex (8 % de alargamiento), capacidad de recepción de agua: 10,6 %.

15.

20.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 19 de mayo de 1972, bajo el número P 22 24 506.3, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

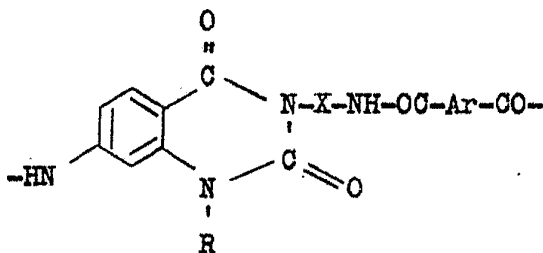
25.

30.



patente de invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIAMIDAS AROMATICAS; Caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de copoliamidas aromáticas de alto peso molecular, compuestas en 1-9,5 moles % de unidades estructurales que contienen sistemas de anillo de 2,4-(1H,3H)-quinazolidiona de fórmula general



10. en la que R significa hidrógeno o un resto alquilo C₁ a C₄, X significa un resto aromático divalente que se compone de uno o varios anillos condensados o de varios anillos aromáticos, que se han enlazado entre sí mediante enlaces simples o por miembros de puente tales como -O-, -S-, -SO₂-, $\begin{matrix} R' \\ | \\ -C- \\ | \\ R' \end{matrix}$, $\begin{matrix} R' \\ | \\ -C- \\ || \\ O \end{matrix}$, ó -HN-SO₂, así como sus productos de sustitución de halógeno, C₁- a C₄-alquilo, NO₂- ó CN-, R' significa R, cicloalquilo o un resto fenilo, en caso dado sustituido, y Ar significa un resto aromático divalente que se compone de uno o varios anillos condensados o de varios anillos aromáticos que están enlazados por enlaces simples o por miembros de puente tales como -O-, -S-, -SO₂-, $\begin{matrix} R' \\ | \\ -C- \\ | \\ R' \end{matrix}$ ó $\begin{matrix} R' \\ | \\ -C- \\ || \\ O \end{matrix}$, así como sus productos de sustitución de halógeno, alquilo C₁ a C₄, NO₂- ó CN- y en
20. 99 - 90,5 moles % de unidades estructurales de fórmula general

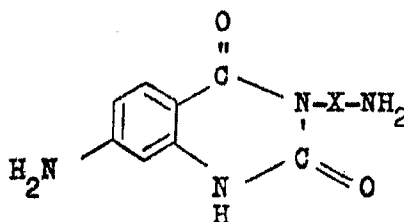




5. en la que Ar tiene el significado arriba indicado y Ar' tiene el significado indicado para X, mostrando las co-poliámidas una viscosidad relativa en solución η_{rel} (medido en una solución al 0,5 % de las co-poliámidas en ácido sulfúrico concentrado a 25°) de 1,2 - 2,5; mediante policondensación de diaminas aromáticas con haluros de ácido dicarboxílico en disolventes orgánicos polares, caracterizado porque haluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos de fórmula general



10. en la que Hal significa Cl ó Br y Ar tiene el significado definido en la reivindicación 1, se policondensan con 1-9,5 moles % de 2,4-(1H,3H)-quinazolindiaminas de fórmula general



IV

donde R y X tienen el significado arriba indicado y 90,5-99 moles %, en cada caso referido a la cantidad total de diamina, de diaminas aromáticas de fórmula general



15. en la que Ar' tiene el significado arriba indicado, en disolventes orgánicos polares, a temperaturas entre -30 y +150°C.

2°.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes orgánicos polares se emplean N,N-dialquilcarboxilamidas.

3°.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

21 AGO. 1975



rizado porque como disolvente orgánico polar se emplea N,N-dimetilacetamida.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes orgánicos polares se emplean lactamas N-alquil-sustituidas.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente orgánico polar se emplea N-metilpirrolidona.

10. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente orgánico polar se emplea hexametilfosforotriamida.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente orgánico polar se emplea tetrametilúrea.

15. 8ª.- Procedimiento para la obtención de copoliámidas aromáticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid 21 AGO. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. BOMEZ ACEGOS Y BODET
D.º.º. Firmado: L. Gasla Fernández